

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041305
(43)Date of publication of application : 09.02.1990

(51)Int.Cl. C08F110/06

(21)Application number : 01-152448 (71)Applicant : FINA TECHNOL INC
(22)Date of filing : 16.06.1989 (72)Inventor : EWEN JOHN A

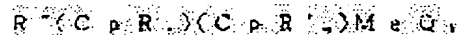
(30)Priority
Priority number : 88 220006 Priority date : 15.07.1988 Priority country : US

(54) SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a syndiotactic polypropylene of high syndiotactic index and high crystallinity, which is composed of a novel fine structure comprising a repeated racemidiad block linked with a mesotriad unit.

CONSTITUTION: A polymer of the present invention comprises a repeated racemic diad block linked with a unit in which a fine structure of a polymer chain is composed of a mesotriad. The polymer is favourably prepared by introducing a stereorigid metallocene catalyst represented a formula [Cp is a (substituted) cyclopentadienyl ring; Rn, Rm', are a C1-20 hydrocarbyl moiety, R'' is a structural cross link between two Cp rings; Me is a transition metal; Q is a hydrocarbyl moiety, halogen] into a polymerization reaction system containing a propylene monomer. An isopropyl (fluorenyl) (cyclopentadienyl) hafnium dichloride or the like is preferably used as the catalyst of the formula.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A) 平2-41305

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 110/06

識別記号
MJF

庁内整理番号
8721-4 J

⑰ 公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑱ 発明の名称 シンジオタクチックポリプロピレン

⑲ 特 願 平1-152448

⑳ 出 願 平1(1989)6月16日

優先権主張 ㉑1988年7月15日㉒米国(US)㉓220006

㉔ 発 明 者 ジョン・エイ・ユーエ アメリカ合衆国テキサス州ヒューストン・ケントウッドア
ン ベニユー 16615

㉕ 出 願 人 ファイナ・テクノロジー アメリカ合衆国テキサス州75221グラス・ビーオーボック
ー・インコーポレーテッド ス 410

㉖ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1 発明の名称

シンジオタクチックポリプロピレン

2 特許請求の範囲

1. 重合体鎖の微細構造が主としてメソ トリアド(mmm)から成る単位により連結されている繰り返しラセミ(r)ダイアドのブロックから成るシンジオタクチックポリプロピレン。

3 発明の詳細な説明

本発明の技術的背景

本発明は高度に結晶性であるシンジオタクチックポリプロピレンの新規微細構造に関する。

本発明を要約すれば、本発明は重合体主鎖の微細構造が主としてメソ トリアド(meso triad)(mm)から成る単位により連結されている繰り返しラセミ(r)ダイアド(racemic dyad)のブロックから成る新規構造を提供し、本発明による重合体は又高度に結晶性であり、且つ高率のラセミ(r)ダイアドから構成されていることである。

当該技術で周知のように、シンジオタクチック

重合体は、不斉炭素原子の鏡像的形態を有する単量体単位が、高分子主鎖中で互いに交互に且つ規則正しく続いているという独特な立体化学的構造を有している。シンジオタクチックポリプロピレンは最初にナッタ(Natta)等により米国特許第3,258,455号中で開示された。ナッタのグループは三塩化チタン及びジエチルアルミニウムモノクロリドから製造された触媒を使用することによりシンジオタクチックポリプロピレンを得た。ナッタ等の後期の米国特許第3,305,538号はシンジオタクチックポリプロピレンを製造するために、バナジウムトリアセチルアセトネート又はハロゲン化バナジウム化合物を有機アルミニウム化合物と組み合わせて使用することを開示している。エムリック(Emrick)の米国特許第3,364,190号はシンジオタクチックポリプロピレンを製造するために、微粉砕されたチタン又はバナジウムの三塩化物、塩化アルミニウム、トリアルキルアルミニウム及び燐を含むルイス塩基から成る触媒系を開示している。

これらの特許文献に開示されたように、且つ技術上周知のように、シンジオタクチックポリプロピレンの構造及び性質はアイソタクチックポリプロピレンの構造、性質とは顕著に異なっている。アイソタクチック構造は重合体の主鎖を通る仮想的な平面の同じ側に、連続する単立体単位の第三炭素原子に結合しているメチル基を有している、即ちメチル基が総て同平面の上又は下方にあると一般に記述されている。フィッシャーの投影式を使用すれば、アイソタクチックポリプロピレンの立体化学的配列は下記：



のように記述される。

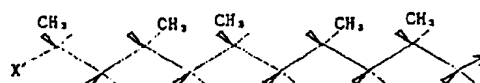
構造を記述する別な方法はNMRの使用によることである。アイソタクチックなペンタド(pentad)に対するボーベイ(Bovey)のNMR命名法は...mmmm...であり、各“m”は“メソ”ダイアド又は平面の同じ側にある連続したメチル基を表している。技術上周知のように、高分子鎖の結

分子鎖中のrダイアドの%は重合体のシンジオタクチック性の度合を決定する。シンジオタクチック重合体は結晶性であり、且つアイソタクチック重合体のようにキシレンに不溶性である。この結晶化度はシンジオタクチック及びアイソタクチック重合体の両者を、キシレンに可溶であるアタクチック重合体と区別するものである。アタクチック重合体は重合体主鎖中の繰り返し単位の配位に規則的な秩序が見られず、主としてワックス状の生成物を形成する。

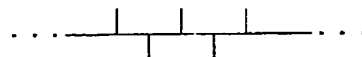
触媒が三種の総ての重合体を製造することは可能であるが、触媒がアタクチックを極めて僅かしか生成せず、主としてアイソタクチック又はシンジオタクチック重合体を生成することは望ましいことである。アイソタクチックポリオレフィンを生成する触媒は1987年、4月3日付けの米国特許出願番号第034,472号；1987年、9月11日付けの米国特許出願番号第096,075号；及び1987年、9月11日付けの米国特許出願番号第095,755号に開示されてい

造が少しでも偏差(deviation)又は逆転すると、重合体のアイソタクチック性及び結晶性の度合が低下する。

アイソタクチック構造と対照的に、シンジオタクチック重合体は高分子鎖中の連続する単立体単位の第三炭素原子に結合したメチル基が重合体の平面の交互の側にある重合体である。シンジオタクチックポリプロピレンは下記：



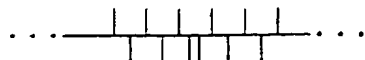
のようにジグザグな表記で示される。フィッシャー投影式を使用すると、シンジオタクチック重合体の構造は下記：



のように表示される。NMR命名方法においては、このペンタドは...rrrrr...のように記述され、各“r”は“ラセミ”ダイアド、即ち平面の交互の側にある連続したメチル基を表す。高

る。これらの特許出願はオレフィンを重合させる対称性(chiral)の立体剛性(stereorigid)なメタロセン(metallocene)触媒を開示しており、特に高活性アイソタクチックポリプロピレンの重合に有用である。しかし本発明はシンジオタクチックポリオレフィン、及びより詳細にはシンジオタクチックポリプロピレンの重合に有用である異なった種類のメタロセン触媒を利用する。

本発明は新規微細構造を有するシンジオタクチックポリプロピレンを提供する。触媒の構造はアイソタクチック重合体と異なってシンジオタクチック重合体の生成に影響するのみではなく、重合体中の主要な繰り返し単位から高分子鎖中の偏置の形式及び数にも影響するように見えることが見出された。従来シンジオタクチックポリプロピレンを生成するのに使用された触媒は重合機構以上に連鎖末端の制御に作用すると信じられていた。上記に記載の文献中でナッタ等により開示された触媒のような従来既知の触媒は、主として下記構造



又はNMR命名法では

... r r r r r m r r r r r ... を有するシンジオタクチック重合体を生じる。シンジオタクチックポリプロピレンのこの製造に対するNMR分析はザンベリ(Zambelli)等のMacromolecules、13巻、267-270頁(1980)に示されている。ザンベリ等の分析によれば、高分子鎖中の他の鎖以上に多く単一のメソダイアドが支配的であることを示している。しかし、本明細書に開示される触媒は従来既知の且つ開示されたものと異なる微細構造を有する重合体で、更に製造中に高率でラセミダイアドを有する重合体を生じることが見出された。

本発明の総括

本発明は高いシンジオタクチック指数を有し、且つ新規微細構造を有するシンジオタクチックポリプロピレンを提供する。更にシンジオタクチックポリプロピレンは高い結晶化度を有し、幅の広

である、

によって記述される立体剛性メタロセン触媒の使用によって得られる。更にR'は(CpR')が(CpR)と立体的に異なる置換されたシクロペンタジエニル環でありように選択される。置換基の面から立体的に異なるシクロペンタジエニル環を持った上記のようなメタロセン触媒の使用により、上記のような新規微細構造を有するシンジオタクチックポリプロピレンが生成することが見出された。

シンジオタクチックポリプロピレンの新規微細構造は、上記式によって記述される触媒の少なくとも一組を、プロピレン単量体を含む重合反応区域中に導入することによって得られる。更にアラムオキサン(alunoxane)のような電子供与化合物及び/又は助触媒を反応区域に導入することができる。更に触媒は又それを反応区域に導入する前及び/又は反応器中の反応条件が確立される前に予重合することができる。

本発明は又他の広い分子分布を有するシンジ

オタクチックポリプロピレンのいずれかを持って製造することができる。本発明のシンジオタクチックポリプロピレンの新規微細構造は、一対のメソ(m)ダイアド、即ちメソトリアド“mm”から成る単位により主として連結された繰り返しラセミ(r)ダイアドのブロックを有している。重合体の高分子鎖の主要構造は、NMRの命名法によれば... r r r m m r r r ... と記述される。更に、重合体主鎖は好適には80%以上のラセミダイアド、及び最も好適には95%以上のラセミダイアドから成る。

新規微細構造は下記式



但し 各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

R、及びR'は1-20炭素原子を有するヒドロカルビル炭基であり；R''はCp環に立体剛性をもたらす二つのCp環の間の構造の架橋であり；Meは過剰金属であり；各Qはヒドロカルビル炭基又はハロゲン

オタクチックポリプロピレンを製造する方法を含む。この方法は重合工程において上記式によって記述される少なくとも二組の触媒を利用することから成る。

更に本文記述の重合方法によって製造された重合体の特性は、重合温度又は触媒の構造を変えることにより制御できることが見出された。特に重合体の融点は反応温度、触媒-助触媒比、及び触媒の構造によって影響を受けることが見出された。反応温度が高いと、一般に低融点を有する結晶性の小さい重合体が生じる。更に異なった構造を持った触媒を使用することによって、異なった融点を有する重合体生成物を得ることができる。

本発明の詳述

本発明は新規微細構造を有するシンジオタクチックポリプロピレンを提供する。この新規構造は一対のメソダイアドから成る単位によって主として結合しているラセミダイアドのブロックから成る。NMR命名法において述べたように、

... r r r m m r r r ... 構造である。重

合体は高率のラセミダイアドから成り、高度に結晶性である。それは融点、分子量、及び分子量分布の仕様を変えて製造することができる。

プロピレン又は他のアルファ-オレフィンが過移金属化合物から成る触媒を用いて重合される時に、重合体生成物は一様に非晶質のアタクチックと結晶性のキシレン不溶性の面分の混合物を形成する。結晶性面分はアイソタクチック又はシンジオタクチックのいずれか、又は両者の混合物を含んでいる可能性がある。初めてアイソ-特異性のメタロセン触媒が米国特許出願番号第034,472号；第096,075号及び第095,755号に開示されている。これらの特許出願に記述された触媒と対照的に、本発明の重合体を製造するのに有用な触媒は、シンジオ-特異性であり、高度なシンジオタクチック指数を持った重合体を生じる。シンジオタクチックポリプロピレンは対応するアイソタクチック重合体よりも低い結晶化熱を有することが見出された。更に、重合体鎖に同じ位の不完全性がある場合、シンジオタクチック

$m \leq 4$ である、

によって記述することができる。シンジオ-特異性であるためには、メタロセン触媒中のCp環は、二つのCp環の間に立体的な相違が存在するように事実上具なった方式で置換されていなければならないことが見出され、従って R'' は (CpR') が事実上 (CpR) とは相違するように置換されているように選択される。シンジオタクチック重合体を生じるためには、シクロペンタジエニル環を直接置換している基の特性が重要であると思われる。従って本文中で使用される“立体的な相違(steric differences)”又は“立体的に異なる(sterically different)”という用語は、重合体鎖に付加されてシンジオタクチック配置を生じる各々連続的な単位単位の接近を制御するCp環の立体特性の間の相違を意味するものと了解されたい。

本発明の重合体を生じる際の有用な好ましい触媒において、Meはチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；Qは好適にはハロゲンであり、

重合体はアイソタクチック重合体よりも高い融点を有している。

本発明のメタロセン触媒は式



但し 各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；

R 、及び R' は1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり、各 R は同一又は異なっているもよく、及び各 R' は同一又は異なっているもよい； R'' はCp環に立体剛性をもたらす二つのCp環の間の架橋的架橋であり、そして R'' は1-4炭素原子を有するアルキル残基又は珪素、ゲルマニウム、鉛、空素、銅又はアルミニウムを含むヒドロカルビル残基から成る部類から選択されることが好ましく；Meは元素の周期表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各Qは1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq$

最も好適には珪素であり；及びkは好適には2であるが、金属原子の価数と共に変わってもよい。ヒドロキシカルビル残基の例を挙げれば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、等々である。メタロセン触媒中の有用な他のヒドロカルビル残基は他のアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール又はアリールアルキル残基を包含している。更に R 、及び R' はCp環中の単一の炭素原子に結合しているヒドロカルビル残基並びに環中の二つの炭素原子に結合している残基を含んでいてもよい。第1図は好適な触媒であるイソプロピル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリドの構造を示している。第1図に示された触媒のジルコニウム類似体(analogue)も同様に好適である。

触媒は技術上既知の任意の方法で製造してもよい。下記の実施例は触媒を製造する二種の方法を示しているが、第二の方法は一層安定且つ活性な

触媒を生じるので、この方法が好適である。触媒錯体については、不純な触媒を用いると通常低分子量の無定形な重合体が生じるので、“純粋”であることが重要である。一般に触媒錯体の製造はCp又は置換されたCp配位子を形成し、且つ単離し、それを次いで金属ハロゲン化合物と反応させて錯体を形成することから成る。

本発明のメタロセン触媒はアイソタクチックポリプロピレンの製造用として開示された多数のものを含めて、技術上周知の多数の重合方法において有用である。本発明の触媒がこれらの形式の方法において使用される時には、アイソタクチック重合体よりもシンジオタクチック重合体が生成する。更に本発明により記載される重合体の製造において有用な重合方法の例は、1987年2月2日付けの米国特許出願番号第009,712号及び1987年9月11日付けの出願番号第095,755号に記載された方法を含み、これらの開示を参照して参考とされたい。これらの好適な重合方法は触媒を反応区域に導入する前に、触媒を予

致である、

によって表される。最も好適にはRはメチル基である。アラムオキサンは技術上周知の各種の方法で製造することができる。好適には、それらはベンゼンのような適当な溶剤に溶かした、トリメチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウムの溶液を、水と接触させることにより製造される。他の好適な方法は、米国特許第4,404,344号に記載されたような水和した硫酸銅の存在におけるアラムオキサンの製造を含み、該特許の開示を参照して参考とされたい。この方法はトルエン中のトリメチルアルミニウムの希釈溶液を硫酸銅で処理することから成る。本発明において有用な他のアルミニウム助触媒の製造は当業者には周知の方法により製造できる。

下記の実施例は本発明を例示し、及びその各種の利点及び有益性を一層詳細に説明する。ジルコニウム及びハフニウムメタロセン触媒の両者について、A及びBと称する二種の異なる合成方法が記載される。これらの方法によって生成する触

媒重合(prepolymerizing)及び/又は助触媒及びオレフィン単量体と共に触媒と予備接触(precontact)する工程を含んでいる。

アイソタクチック重合体を製造するためのメタロセン触媒に関する従来の開示と同様、本発明の触媒はアルミニウム助触媒、好適にはアラムオキサン、アルキルアルミニウム又はそれらの混合物と併用すると特に有用である。更に、本文に記載されるようなメタロセン触媒と、発明者としてリストされたハワード・ターナー(Howard Turner)と共にエクソン・ケミカル・パテンツ(Exxon Chemical Patents)社に譲渡された1987年8月24日付けのヨーロッパ特許公開公報第226,463号の教示によるアルミニウム助触媒の過剰量との間で錯体を単離することができる。本発明の触媒と併用して有用なアラムオキサンは環状形態の一般式(R-A1-O-)及び線状形態の一般式R(R-A1-O)_n-ALR2

但し Rは1ないし5の炭素原子を有するアルキル基であり、及びnは1ないし約20の整

数に対する一般的な触媒式はイソプロピル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)MeCl₂であり、上式でMeは実施例によってジルコニウム及びハフニウムのいずれかである。第1図はハフニウム触媒の構造を示すが、ジルコニウム触媒はHf原子の位置にZrが位置した本質的に同一の構造を持っている。

触媒の製造法—方法A

触媒の合成方法は真空雰囲気グローブボックス(Vacuum Atmosphere glovebox)、又はシュレンク(Schlenk)法を用いて不活性ガス雰囲気中で行われた。合成方法は一般に1)ハロゲン化又はアルキル化金属化合物の製造、2)配位子の製造、3)錯体の合成、及び4)錯体の精製の工程から成る。

方法Aにおいては、ハロゲン化合物金属化合物が溶剤としてテトラヒドロフラン(“THF”)を用いて製造され、最終的に触媒にTHFを結合したものが得られる。特にMeCl₂・THFがマンザー(Manzer)、L., *Inorg. Synth.*, 21, 135-36 (1982)に記載されたようにして製造さ

れた。下記の実施例においては、Meはジルコニウム及びハフニウムであるが、チタン又は他の遷移金属を含んでいてもよい。

置換されたジイソシクロペンタジエニル配位子は、特定の架橋又は環状置換基の選択に応じて技術上周知の各般の方法を用いて製造することができる。下記の実施例に示される好適な具体化においては、配位子は2,2-イソプロピル-(フルオレン)シクロペンタジエンである。この配位子を製造するためには、44g (0.25モル)のフルオレンを側方枝管(side arm)及び滴下漏斗を備えた丸底フラスコの中に入れた350mlのTHFに溶解した。漏斗内にエーテル(1.4M)に溶かした0.25モルのメチルリチウム(CH_3Li)を入れた。 CH_3Li をフルオレン溶液に滴下し、濃い橙赤色の溶液を数時間攪拌した。ガスの発生が止んだ後、溶液を -78°C に冷却し、26.5g (0.25モル)の6,6-ジメチルフルベンを含む100mlのTHFを溶液に滴下した。赤色の溶液を徐々に室温に加熱し、一夜攪拌した。溶液

子を含む100mlのTHF溶液に、ヘキサン(1.6M)中の0.05モルのN-ブチルリチウムを滴下することにより形成された。溶液は200mlのTHF中に含まれた9.4g (0.025モル)の $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ を、配位子溶液と共に攪しく攪拌しながら500mlの丸底フラスコ中に迅速にカニューレ挿入(cannulate)後、 35°C で12時間攪拌した。濃い橙赤色の溶液を還流下に12時間攪拌した。真空下に溶剤を除去し、 LiCl と赤色の固体を単離した。

方法Aに従って製造された触媒は幾分か不純であり、空気及び湿気に極めて敏感であった。その結果、下記の実施例においては、方法Aの触媒は下記の精製方法の一つ又は幾つかを用いて精製された：

1. ペンタンによる抽出。固形の赤色触媒鉛体に含まれる痕跡量の灰色の不純物はペンタンが無色となるまでペンタンで繰り返し抽出された。
2. 分別再結晶。赤色鉛体を100mlのトルエンに溶解し、目の細かい旋漕ガラスフリットを通し

を200mlの水で処理し、10分間攪拌した。溶液の有機相分を数回100mlずつのジエチルエーテルで抽出し、有機相を一層にして硫酸マグネシウム上で乾燥した。有機相からエーテルを除去すると、黄色い固体が残り、これを500mlのクロホルム中に溶解し、過剰のメタノールを添加することにより 2°C で再結晶すると白色の粉末が得られた。

配位子の元素分析によれば、炭素は化合物の91.8重量%であり、水素は7.4重量%であることが示された。これは $\text{C}_{11}\text{H}_{10}$ の重量百分率、92.6%の炭素及び7.4%の水素に対応している。配位子のNMRスペクトルによれば、置換されてフルオレニル炭基を形成している第二のシクロペンタジエニル環にイソプロピル架橋によって結合している一つのシクロペンタジエニル環を含む構造であることが証明される。

シンジオ特異性触媒鉛体が配位子及び金属テトラクロリド-THF鉛体を用いて合成された。触媒は上記の6.8g (0.025モル)のCp配

子で置換し、ペンタンを加えることによって飽和溶液とすることにより、白い LiCl から分離した。赤いジルコニウム鉛体が -20°C での結晶化により単離した。

3. バイオビーズによるクロマトグラフィー。50gのバイオビーズSM-2(バイオラッド[Bio-Rad]研究所製の20-50メッシュの巨大網状[macroreticular]スチレン-ジビニルベンゼン共重合体)を $30 \times 1.5\text{ cm}$ のカラム中で 70°C で48時間真空下に乾燥した。次いでビーズをトルエンと数時間平衡させた。トルエン中の赤色触媒鉛体の濃厚溶液を150-200mlのトルエンでカラムから溶離した。真空下にトルエンを蒸発することにより鉛体を回収した。

触媒の製造法—方法B

別な合成方法として、方法Bは空気中で一層安定であり、より活性で且つ高率のシンジオタクチックポリプロピレンを生じる触媒を提供する。この方法においては、単一配位溶剤として塩化メチレンが使用される。下記の方法は遷移金属としてハ

フニウムを使用しているが、本方法はジルコニウム、チタン又は他の遷移金属の使用にも適合している。置換されたジシクロペンタジエニル配位子は上記の方法Aと同じ方式でTHF中で合成された。配位子の赤色のジリチオ(dithio)塩

(0.025モル)は、真空下で溶剤を除去し、且つペンタンで洗浄することにより、方法Aに記載されたように単離された。単離された赤色のジリチオ塩を125mgの冷却した塩化メチレンに溶解し、別個に当量(0.025モル)のHfCl₄を-78℃で125mgの塩化メチレン中でスラリー化した。HfCl₄スラリーを配位子溶液を含むフラスコ中に迅速にカニューレ挿入した。混合物を-78℃で2時間攪拌し、徐々に室温に加熱し、さらに12時間攪拌した。不溶性の白色塩(LiCl)を濾別した。褐/黄色の塩化メチレン溶液を-20℃に冷却し、上澄液をカニューレで取り去ることにより、空気感受性の余り大きくない黄色い粉末が得られた。カニューレで取り出した冷却した上澄液を、繰り返し戻して濾別することに

布を持った重合体を生じる。

下記の実施例は本発明の重合体の製造及びその各種の利点を一層詳細に例示している。重合体方法及び重合体の分析の結果は実施例1-17の場合は第1表に、及び実施例18-33の場合は第2表に示されている。

実施例 1

プロピレンの重合は上記の方法Aに従って製造された0.16mgのイソプロピル(シクロペンタジエニル)(フロレニル)ジルコニウムジクロリドを用いて行われた。触媒は分別再結晶を用いて精製された。触媒は平均分子量約1300を有する10.7重量%のメチルアラムオキサン(MAO)を含むトルエン溶液と20分間予備接触した。アラムオキサン重合反応における助触媒として役立つ。10ccのMAO溶液を重合に使用した。触媒及び助触媒溶液をジッパークレーブ(Zipperclave)反応器に室温で添加し、次いで1.2gの液体プロピレンを添加した。反応器の内容物を第1表及び第2表に示すような反応温度、T、この場合は2

より焼結したガラス・フィルター上で鮮黄色の生成物を洗浄した。真空を用いて溶剤を吸引除去することにより触媒錯体を単離し、脱酸素した乾燥アルゴン下で貯蔵した。本法による触媒錯体の収量は5.5gであった。

方法Bを用いて製造されたハフニウム触媒錯体の元素分析の結果によれば、触媒は48.79重量%の炭素、3.4%の水素、15.14%の塩素及び33.2%のハフニウムから成ることが示された。同様に方法Bを用いて製造されたジルコニウム触媒錯体の元素分析の結果によれば、予想値又は理論値に近い値が示された。更に下記に例示された数種のハフニウム錯体は約4%のジルコニウムを含む純度96%のHfCl₄を用いて製造された。なお他の触媒試料は純度99.99%のHfCl₄を用いて製造された。純粋なHf触媒を用いて製造された重合体、及び少量の百分率でジルコニウムを含む触媒を用いて製造された重合体の分子量分布の間に相違が認められた。混合物触媒は純粋な触媒系よりもやや幅の広い分子量分

布で約5分間より短時間加熱した。この時間の間、触媒の予備重合が生じた。重合反応は60分間に亘って進行し、その間反応器は重合温度に保持された。単量体を迅速にガス抜きすることにより重合反応を停止した。反応器の内容物を希HCl溶液中の50%メタノールで洗浄し、真空乾燥する。本重合方法により“重合したまま(as polymerized)”の、即ちまだ単離又は精製されていないポリプロピレン14gが得られた。

重合体の分析

融点T_m、結晶熱H_c、分子量M_p、M_w、及びM_n、キシレン不溶率X_I、及びシンジオタクチック指数S_Iを測定するために重合体を分析した。特に断らない限り、分析はシンジオタクチック画分、及びもし生成していればアイソタクチック重合体を含む、重合体のキシレン不溶性画分について行われた。重合体生成物を熱キシレンに溶解し、溶液を0℃に冷却し、及びキシレン不溶性画分を沈澱させることによりアタクチック重合体を除去した。このようにして逐次再結晶を行うと、

事実上キシレン不溶性成分から総てのアタクチック重合体を除去する結果が得られる。

融点 T_m は技術上既知の示差走査熱量計 (DSC) データを用いて誘導された。第1表及び2表に表示される融点 T_{m1} 及び T_{m2} は真の平衡融点ではなく、DSCピークの温度である。ポリプロピレンの場合は、低阻及び高温側のピーク温度、即ち二つのピークを得ることは異常なことではなく、第1表及び2表には T_{m1} として低融点及び T_{m2} として高融点の両者の融点が報告されている。数時間に亘って得られた真の平衡融点は、DSCの低い方のピーク融点よりは大部分が数度高いようである。技術上既知のように、ポリプロピレンの融点は重合体のキシレン不溶性成分の結晶性によって決定される。これはキシレン可溶性又はアタクチック形の重合体を除去する前と後にDSC融点を試験することにより真実であることが示された。その結果大部分のアタクチック重合体が除去された後の融点の差は僅か1-2℃であった。第1表に示すように、実施例1で製造された

に生成したシンジオタクチック構造の目安であり、“重合したまま”の試料の分子量データから測定された。

重合体の微細構造を測定するためにNMR分析が使用された。上記のようにして製造された重合体の試料を1,2,4-トリクロロベンゼン/d₂-ベンゼンの20%溶液中に溶解し、インバース・ゲート広帯域デカップリング (inverse gate broadband decoupling) 法を用いるブリューカー (Bruker) AM300WBスペクトロメーターを使用して試験した。実験条件は下記の通りである：送信周波数 (transmitter frequency) 75.47 MHz；デカップラー (decoupler) 周波数 300.3 MHz；パルス繰り返し時間 1.2 秒；検出 (acquisition) 時間 1.38 秒；パルス角度 90° (11.5 マイクロ秒パルス幅)；メモリ・サイズ (memory size) 74 Kポイント；スペクトラル・ウィンドウ (spectral window) 12195 Hz、7000 の過渡信号 (transient) が集積され、プローブ (probe) 温度は133℃に設定された。製造されてキシレ

ン重合体については融点は140℃及び150℃であると測定された。DSCデータは又J/gで測定された第1表及び2表中に示された-Hc、結晶化熱を測定するために使用された。融点及び-Hcはアタクチック重合体を除去する前の“重合したまま”の試料について測定された。

重合体の分子量はジョルディ (Jordi) ゲル及び超高分子量混合床のカラムを用いて、ウォーターズ (Waters) 150C装置で行なわれたゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を使用して計算された。溶剤はトリクロロベンゼンで操作温度は140℃であった。GPCから、ピーク分子量である M_p 、数平均分子量である M_n 、及び重量平均分子量である M_w が、生成した重合体のキシレン不溶性成分から誘導された。分子量分布、MWD、は普通 M_w/M_n として測定される。この試料について測定された値は第1表に示されている。GPC分析は又第1表及び2表中に示されたシンジオタクチック指数、S.I.%を測定するために使用された。シンジオタクチック指数は重合反応中

ンから一回再結晶された重合体のNMRスペクトルは第2図に示されている。スペクトルについての計算値及び測定値は、キシレンから一度再結晶された試料のデータを表す実施例1、及びキシレンから三度再結晶された試料のデータを表す実施例1-Aについて第3表に示されている。計算値はイノウエ (Inoue), Y 等、Polymer, 25巻、1640頁 (1984) に記載されているベルヌーイ (Bernoulli) の確率式を用い、技術上周知のようにして誘導された。

その結果キシレンから一回再結晶された試料のラセミダイアド (r) のパーセントは95%であることが示された。キシレンから三回再結晶した試料のrダイアドのパーセントは98%であり、メソ (m) ダイアドは2%又はそれ以下を構成する重合体であることを示している。更にNMRスペクトルによれば、メソダイアドは従来既知の高分子鎖中の単一mダイアド構造とは対照的に、主として対をなして、即ちmmトリアドとして存在することを示している。第3表中のデータ

は重合体が新規微細構造を実際に有することを確証している。

実施例 2

重合反応における補助溶剤として500mgのトルエンを使用する外は、実施例1の方法を繰り返した。更に1gのMAOを重合に使用し、且つ反応温度は50℃であった。重合体生成物と共に15gの油状物が得られた。重合体を上記の方法で分析し、その結果は第1表に示されている。

実施例 3

触媒中の遷移金属としてハフニウムを使用する外は、実施例2の方法を繰り返した。他の反応条件は第1表に示されており、得られた生成物の分析の結果も第1表に示されている。

実施例 4ないし8

第1表に示されるように反応条件が異なる以外は、実施例1の方法を繰り返した。更に、実施例4は精製方法としてクロマトグラフィーを使用し、実施例5は何の精製方法も使用しなかった。重合及び重合体の分析の結果は第1表に示されている。

出及び分別再結晶を用いて精製された。重合の結果は第1表に示されている。

実施例 18及び19

上記のような方法Bを用い、且つ約4%のZrCl₄を含む純度95%のHfCl₄を使用してハフニウムメタロセン触媒を合成した。重合は第2表に示された条件下で実施例1の重合方法を用いて行った。実施例1に記載された方法に従って重合体を分析し、その結果を第2表に表示してある。

実施例 20及び31

方法Bの合成方法を用いてジルコニウムメタロセン触媒を製造し、各実施例について第2表に示されたような条件下でプロピレンの重合を行った。実施例1の方法に従って重合体生成物を分析し、その結果を第2表に示す。実施例20-22の場合シンジオタクチック指数、S.I.はキシレン不溶性成分について測定されたことに留意すべきである。これらの成分のシンジオタクチック指数は殆ど100%であった。実施例20及び22の実測された(ohad.)NMRスペクトルデータは第4

第3図及び4図は夫々実施例7及び8で生成した重合体の赤外スペクトルである。977及び962 cm⁻¹のシンジオタクチックポリプロピレンの特性吸収が容易に認められる。これらの吸収帯の存在は重合体のシンジオタクチック構造を再肯定するものである。アイソタクチックポリプロピレンの対応する吸収帯は夫々995及び974である。

実施例 9-16

第1表に指示されたように触媒及び助触媒の量を変えた以外は、実施例1の方法を繰り返した。更に実施例9-13及び15の触媒はペンタンでの抽出及び分別再結晶の両者を用いて精製された。実施例14は精製方法としてペンタンでの抽出及びクロマトグラフィーを使用した。実施例16は何の精製方法も実施しなかった。

実施例 17

触媒の遷移金属としてハフニウムを使用する以外は、実施例1の方法を繰り返した。他の反応条件は第1表に示してある。触媒はペンタンでの抽

取に示されている。実施例20及び22の場合のデータは夫々実施例20及び22において製造され、キシレンから一回再結晶された重合体から得られたものである。実施例22-Aはキシレンから三回再結晶した実施例22の重合体である。

実施例 32及び33

方法Bの合成方法を使用してハフニウムメタロセン触媒を製造した。重合体32の触媒は純度99%のHfCl₄を用いて製造されたが、実施例33の触媒は約4%のZrCl₄を含む純度95%のHfCl₄から製造された。第2表の実施例32及び33に示された条件下で、実施例1の方法に従って重合が行われた。これらの実施例中で製造された重合体の分析の結果も第2表に示してある。実施例33のNMRデータはキシレンから一回再結晶された試料(実施例33)及びキシレンから三回再結晶された試料(実施例33A)について第4表に示されている。

第1-4表及び第2図及び3図に示されたデータは、本発明の重合体が高い結晶化度及び新規微

細構造を有する主としてシンジオタクチックなポリプロピレンであることを示している。特に第3表及び第4表に示すNMRデータによれば、キシレン不溶性画分は、もしあったにしても、極めて低くしかアイソタクチック重合体が生成していない極めて高率のシンジオタクチック重合体から成ることを証明している。更に、シンジオタクチック重合体は重合体主鎖中の $\cdots r r r r \cdots$ 構造からの偏位の割合が極めて少ないことを示す高率の r 単位及び $r r r r$ ペンタドを含有している。実際に存在する偏位は主として mm 型である。実際に第3表中の実施例1-Aの結果は高分子鎖中の唯一の偏位は mm 型であることを示している。他のNMR試料も m 偏位以上に mm 偏位が主であることを示している。従って、シンジオタクチックポリプロピレンの新規微細構造が発見されたことになる。

第1表及び第2表のデータは重合体生成物の高い結晶性を示している。比較的高い融点、 T_m1 及び T_m2 、及び比較的高い結晶化熱、 $-H_c$ は重

ハフニウム触媒はアイソタクチックペンタド $mmmm$ の存在によって反映されるように、重合体鎖中に高い割合でアイソタクチックブロックを生じることが示している。

実施例18、19及び33は、本発明により記載された触媒の混合物の使用により、広い分子重量分布、 $MWD = M_w / M_n$ が達成される可能性を示す。これらの実施例における触媒は約4%の $ZrCl_4$ を含む $HfCl_4$ から製造された。これらの実施例中の重合体のMWDは、実際に純粋なハフニウム触媒により製造された重合体のMWD—実施例32参照—よりも若しくは高い。従って二種の異なる触媒の混合物は幅広いMWDを有する重合体を製造するために使用することができる。

更に本発明のシンジオ特異性触媒は実施例中に採録された特定の構造には限定されず、むしろ一つのCp環が立体的に異なる方式で置換されている本文中に示された一般式により記述された触媒を含むことを理解すべきである。上記の実施例において、環は置換されていないCp環及びフル

合体が非常に結晶性であることを示す。更にデータによれば、重合体の重合反応温度、 T 及び融点、分子重量及び結晶化熱の間の相関関係が指示されている。反応温度が増大するにつれて、これらの三つの性質が総て減少する。又重合体の収率が最大となる温度範囲があるように思われる。この反応温度範囲は使用される触媒の型によって異なるが、一般には50—70°Cである。メチルアラウムオキサン(MAO)の濃度も重合体の収率に影響するようである。データによれば、融点までは、MAOの濃度が大きければ、重合体の収率も高くなる。MAOの濃度は又生成するアタクチック重合体の量に或程度の効果を有するように見える。MAOは不純物の除去剤のように作用し、生成するアタクチック重合体の量を減少させるように思われる。

更にデータによれば、本発明のジルコニウム触媒及びハフニウム触媒の間の相違が示される。ハフニウム触媒で生成する重合体は結晶性が小さく、ジルコニウム触媒を用いて生成する重合体よりも低い融点を有する傾向がある。第4表のデータは、

オレニル基を形成するように置換されたCp基を含んでいたが、その中のCp環の一つが他のCp環と事実上異なる方式で置換されている場合、例えばインデニル残基とCp環、テトラメチル置換Cp環とモノ置換Cp環等、架橋されたCp環から成る他の配位子を使用することにより類似した結果が得られる。

上述した本発明の詳細な説明から、本発明はシンジオタクチックポリプロピレンの新規構造を提供することが明らかである。数例の具体化のみを記載したが、当業者には本発明の範囲から逸脱することなく、上記の重合体に各種の変更及び改作を為し得ることが明らかであろう。

第 1 表 - 方 法 A

実施例	金 属	触媒 (g)	MAO (cc)	T °C	収 量 (g)	Tm1 °C	Tm2 °C	-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I.%
1	Zr	10.0	10.0	20	14	145	150	43	118	2.5	62
2	Zr	10.3	1g	50	28	129	137	45	57	1.9	68
3	Hf	10.3	1g	50	12		104	17	1222		46
4	Zr	5.0	10.0	50	130	132	138	37	61		87
5	Zr	5.1	10.0	50	83	131	138	38	62		84
6	Zr	5.0	0.3g	70	22	115	127	34	71		83
7	Zr	5.1	5.0	50	68	131	140	37	60		38
8	Zr	5.1	10.0	50	110	132	140	38	60		42
9	Zr	5.1	1.0	50	14	114	126	21	58		24
10	Zr	5.0	2.5	50	34	111	122	14	60		23
11	Zr	5.1	5.0	50	68	119	130	21	60		38
12	Zr	5.0	10.0	50	78	128	137	32	64		65
13	Zr	5.0	1.0	50	83	121	132	22	59		42
14	Zr	2.6	10.0	50	85	134	140	40	62		89
15	Zr	5.1	10.0	50	110	125	134	29	60		42
16	Zr	5.1	10.0	50	115	131	138	38	62		84
17	Hf	10.3	1g	80	55	89	103		223		52

第 2 表 - 方 法 B

実施例	金 属	触媒 (g)	MAO (cc)	T °C	収 量 (g)	Tm1 °C	Tm2 °C	-Hc J/g	Mp/1000	Mw/Mn	S.I.%
18	Hf	10.0	10	50	58	116	125	24	644	5.4	
19	Hf	5.0	10	50	60	117	124	24	774	4.8	
20	Zr	0.6	10	50	162	134	140	40	69	1.8	95
21	Zr	1.5	10	29	49	142	146	45	106	1.9	95
22	Zr	0.6	10	70	119		134	39	54	2.0	95
23	Zr	0.2	10	50	27	135	140	39	69	1.9	
24	Zr	0.6	10	50	162	134	140	40	69	1.8	
25	Zr	0.6	10	25	28		145	44	133	1.9	
26	Zr	0.6	10	70	119		134	39	54	2.0	
27	Zr	1.5	10	29	49	142	146	45	108	1.9	
28	Zr	2.5	10	50	141	135	141	40	70	1.9	
29	Zr	5.0	10	28	152	128	137	43	88	2.1	
30	Zr	0.5	10	60	185	128	137	37	52	1.8	
31	Zr	0.5	5	70	158	120	134	36	55	2.4	
32	Hf	2.5	10	70	96	103		19	474	2.6	
33	Hf	10.0	10	50	27	114		26	777	5.3	

第 3 表

	実施例 1		実施例 1A	
	実測値 %	計算値 %	実測値 %	計算値 %
% r	95	95	98	98
mmmm	0.3	0.2	0	0
mmmr	0.3	0.6	0	0
rmmr	1.5	1.4	1.3	1.0
mmrr	2.4	2.9	1.9	2.1
rrmr+				
mmrm	1.5	1.6	0	0
mrmm	1.6	0.8	0	0
rrrr	88.0	89.1	94.7	94.7
mrrr	3.9	3.1	2.2	2.1
mrmm	0.4	0.4	0	0
偏差		0.2		0.1

第 4 表

	実施例20	実施例22	実施例22-A	実施例33	実施例33-A
	実測値%	実測値%	実測値%	実測値%	実測値%
mmmm	0	0.77	0.51	2.34	2.04
mmmr	0.23	0.45	0.31	0.73	0.76
rmmr	1.67	1.82	1.81	2.72	2.96
mmrr	3.58	4.25	4.06	5.72	6.44
rrmr+					
mmrm	2.27	3.23	3.57	2.87	3.12
mrmm	1.51	2.06	1.70	1.37	1.53
rrrr	82.71	77.58	78.12	75.7	74.55
mrrr	6.45	7.75	9.02	7.4	8.01
mrmm	0.68	0.73	0.93	1.08	0.55

本発明の主たる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 重合体鎖の微細構造が主としてメソ トリアド (mm) から成る単位により連結されている繰返しラセミ (r) ダイアドのブロックから成るシンジオタクチックポリプロピレン。
2. 連結単位の40%以上がメソ トリアド (mm) である上記1に記載のシンジオタクチックポリプロピレン。
3. 重合体構造が80%以上のラセミ (r) ダイアドから成るシンジオタクチックポリプロピレン。
4. 重合体構造が95%以上のラセミ (r) ダイアドから成るシンジオタクチックポリプロピレン。
5. 分子量分布 (M_w/M_n) が3よりも大きい上記1に記載のシンジオタクチックポリプロピレン。

4 図面の簡単な説明

第1図は新規シンジオタクチック構造を製造す

るのに有用な好適な触媒の構造の図解である。第1図は詳細にはイソプロピル(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ハフニウムジクロリドを示す。

第2図は実施例1で製造された重合体をキシレンから一回再結晶したものについてのNMRスペクトルである。

第3図及び4図は夫々実施例7及び8で製造された重合体をキシレンから三回再結晶したものについての赤外スペクトルである。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉



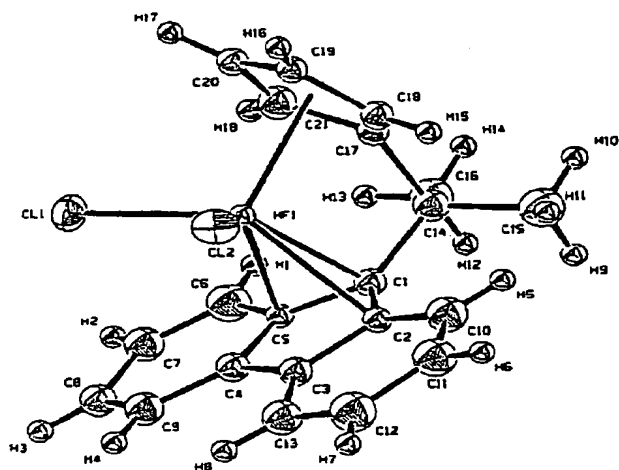


FIG.1

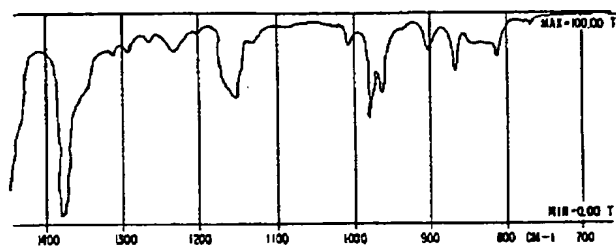
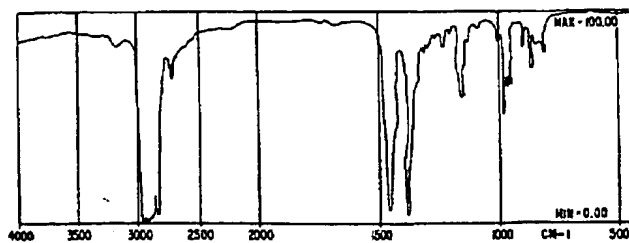


FIG. 3

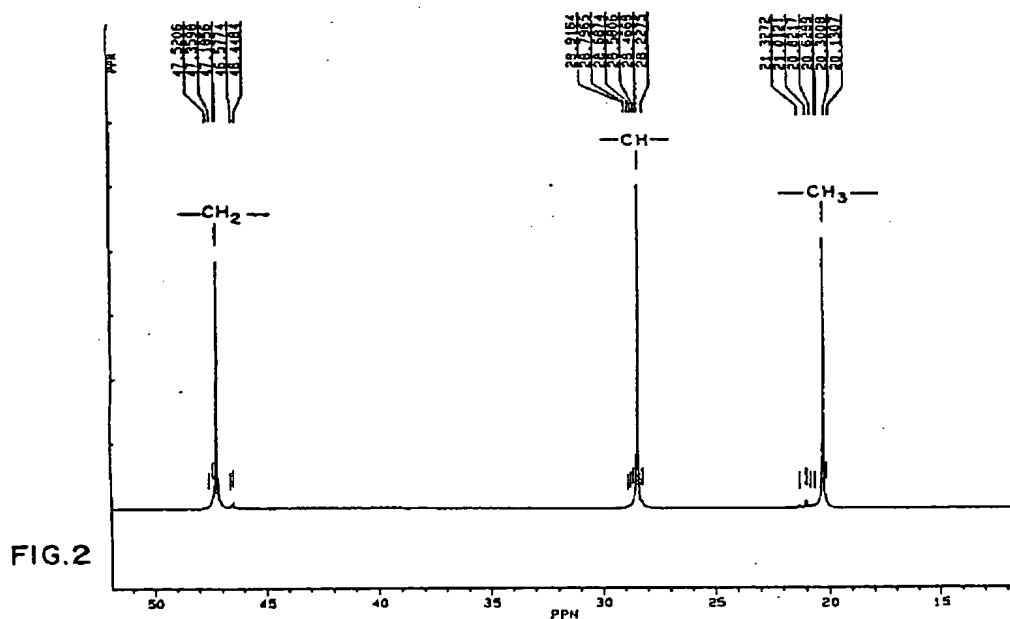


FIG.2

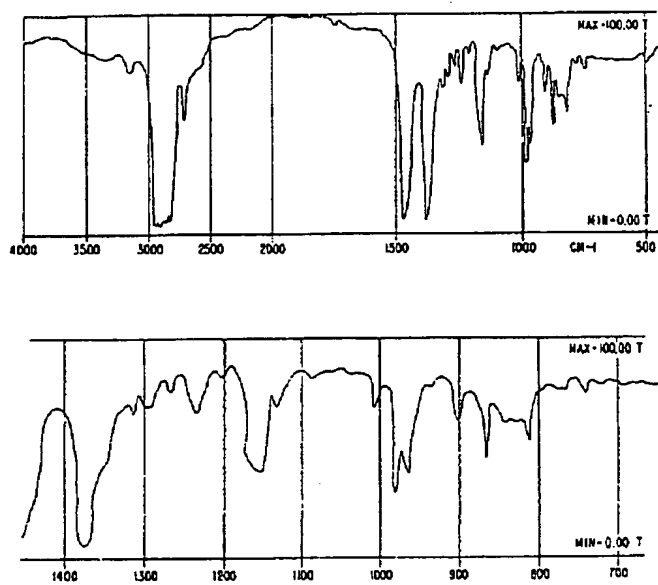


FIG. 4